

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/02 C01B13/02 B01J19/00 B01J23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/21649 A (ELTRON RESEARCH, INC.) 6 May 1999 (1999-05-06) page 12 - page 13; claims; examples -----	1-29
A	US 6 471 921 B1 (P. VAN CALCAR ET AL) 29 October 2002 (2002-10-29) cited in the application the whole document -----	1-29
A	US 2001/002990 A1 (R. MACKAY ET AL) 7 June 2001 (2001-06-07) the whole document -----	1-29
A	US 2002/022568 A1 (R. MACKAY ET AL) 21 February 2002 (2002-02-21) cited in the application claims; examples -----	1-29
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2005

Date of mailing of the international search report

06/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002851

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 146 549 A (R. MACKAY ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) claims; examples -----	1-29
A	WO 00/59613 A (ELTRON RESEARCH, INC.) 12 October 2000 (2000-10-12) the whole document -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9921649	A	06-05-1999	US 6355093 B1 12-03-2002
		AT 269156 T 15-07-2004	
		AU 737249 B2 16-08-2001	
		AU 1206899 A 17-05-1999	
		CN 1280521 A , C 17-01-2001	
		DE 69824620 D1 22-07-2004	
		DK 1027149 T3 06-09-2004	
		EA 2444 B1 25-04-2002	
		EP 1027149 A1 16-08-2000	
		JP 2001520931 T 06-11-2001	
		WO 9921649 A1 06-05-1999	
US 6471921	B1	29-10-2002	AU 5036000 A 05-12-2000
			WO 0069556 A1 23-11-2000
			US 2003037488 A1 27-02-2003
US 2001002990	A1	07-06-2001	US 6165431 A 26-12-2000
			US 6033632 A 07-03-2000
			US 2002022568 A1 21-02-2002
			US 2002054845 A1 09-05-2002
			AU 4078400 A 23-10-2000
			EP 1183092 A1 06-03-2002
			WO 0059613 A1 12-10-2000
			AU 737377 B2 16-08-2001
			AU 6979196 A 19-11-1997
			CA 2252539 A1 06-11-1997
			EA 659 B1 29-12-1999
			EP 0896566 A1 17-02-1999
			WO 9741060 A1 06-11-1997
			US 6214757 B1 10-04-2001
			US 6355093 B1 12-03-2002
US 2002022568	A1	21-02-2002	US 2001002990 A1 07-06-2001
			US 6165431 A 26-12-2000
			US 6033632 A 07-03-2000
			US 2002054845 A1 09-05-2002
			AU 4078400 A 23-10-2000
			EP 1183092 A1 06-03-2002
			WO 0059613 A1 12-10-2000
			AU 737377 B2 16-08-2001
			AU 6979196 A 19-11-1997
			CA 2252539 A1 06-11-1997
			EA 659 B1 29-12-1999
			EP 0896566 A1 17-02-1999
			WO 9741060 A1 06-11-1997
			US 6214757 B1 10-04-2001
			US 6355093 B1 12-03-2002
US 6146549	A	14-11-2000	AU 6522800 A 05-03-2001
			EP 1224149 A1 24-07-2002
			WO 0110775 A1 15-02-2001
WO 0059613	A	12-10-2000	US 6165431 A 26-12-2000
			AU 4078400 A 23-10-2000
			EP 1183092 A1 06-03-2002
			WO 0059613 A1 12-10-2000
			US 2001002990 A1 07-06-2001
			US 2002022568 A1 21-02-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0059613	A	US 2002054845 A1	09-05-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/002851

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01D71/02 C01B13/02 B01J19/00 B01J23/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01D C01B B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99/21649 A (ELTRON RESEARCH, INC.) 6 mai 1999 (1999-05-06) page 12 - page 13; revendications; exemples	1-29
A	US 6 471 921 B1 (P. VAN CALCAR ET AL) 29 octobre 2002 (2002-10-29) cité dans la demande le document en entier	1-29
A	US 2001/002990 A1 (R. MACKAY ET AL) 7 juin 2001 (2001-06-07) le document en entier	1-29
A	US 2002/022568 A1 (R. MACKAY ET AL) 21 février 2002 (2002-02-21) cité dans la demande revendications; exemples	1-29
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>° Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
31 mars 2005	06/04/2005	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Faria, C	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/002851

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 146 549 A (R. MACKAY ET AL) 14 novembre 2000 (2000-11-14) revendications; exemples -----	1-29
A	WO 00/59613 A (ELTRON RESEARCH, INC.) 12 octobre 2000 (2000-10-12) le document en entier -----	1-29

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande nationale No

PCT/FR2004/002851

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9921649	A	06-05-1999	US 6355093 B1 AT 269156 T AU 737249 B2 AU 1206899 A CN 1280521 A , C DE 69824620 D1 DK 1027149 T3 EA 2444 B1 EP 1027149 A1 JP 2001520931 T WO 9921649 A1	12-03-2002 15-07-2004 16-08-2001 17-05-1999 17-01-2001 22-07-2004 06-09-2004 25-04-2002 16-08-2000 06-11-2001 06-05-1999
US 6471921	B1	29-10-2002	AU 5036000 A WO 0069556 A1 US 2003037488 A1	05-12-2000 23-11-2000 27-02-2003
US 2001002990	A1	07-06-2001	US 6165431 A US 6033632 A US 2002022568 A1 US 2002054845 A1 AU 4078400 A EP 1183092 A1 WO 0059613 A1 AU 737377 B2 AU 6979196 A CA 2252539 A1 EA 659 B1 EP 0896566 A1 WO 9741060 A1 US 6214757 B1 US 6355093 B1	26-12-2000 07-03-2000 21-02-2002 09-05-2002 23-10-2000 06-03-2002 12-10-2000 16-08-2001 19-11-1997 06-11-1997 29-12-1999 17-02-1999 06-11-1997 10-04-2001 12-03-2002
US 2002022568	A1	21-02-2002	US 2001002990 A1 US 6165431 A US 6033632 A US 2002054845 A1 AU 4078400 A EP 1183092 A1 WO 0059613 A1 AU 737377 B2 AU 6979196 A CA 2252539 A1 EA 659 B1 EP 0896566 A1 WO 9741060 A1 US 6214757 B1 US 6355093 B1	07-06-2001 26-12-2000 07-03-2000 09-05-2002 23-10-2000 06-03-2002 12-10-2000 16-08-2001 19-11-1997 06-11-1997 29-12-1999 17-02-1999 06-11-1997 10-04-2001 12-03-2002
US 6146549	A	14-11-2000	AU 6522800 A EP 1224149 A1 WO 0110775 A1	05-03-2001 24-07-2002 15-02-2001
WO 0059613	A	12-10-2000	US 6165431 A AU 4078400 A EP 1183092 A1 WO 0059613 A1 US 2001002990 A1 US 2002022568 A1	26-12-2000 23-10-2000 06-03-2002 12-10-2000 07-06-2001 21-02-2002

1

4

PCT/FR2004/002851

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0059613 A	US	2002054845 A1	09-05-2002

AJOUT D'AGENT(S) BLOQUANT(S) DANS UNE MEMBRANE CERAMIQUE POUR
BLOQUER LA CROISSANCE CRISTALLINE DES GRAINS LORS DU FRITTAGE
SOUS ATMOSPHERE

5 La présente invention a pour objet un matériau composite conducteur mixte, électronique et d'anions O^{2-} , son procédé de préparation et son utilisation comme électrolyte solide dans un réacteur catalytique membranaire destiné notamment à la production de gaz de synthèse par reformage du méthane ou du gaz naturel.

10 Les réacteurs catalytiques membranaires (Catalytic Membrane Reactor en langue anglaise), dénommés ci-après CMR, élaborés à partir de matériaux céramiques, permettent la séparation de l'oxygène de l'air par diffusion de cet oxygène sous forme ionique à travers le matériau céramique et la réaction chimique de ce dernier avec du gaz naturel (principalement du méthane) sur des sites catalytiques (particules de Ni ou de métaux nobles) déposés en surface sur la membrane. La transformation du gaz de synthèse en
15 carburant liquide par le procédé GTL (Gas To Liquid), nécessite un ratio molaire H_2/CO égal à 2. Or ce ratio de 2 peut être obtenu directement par un procédé mettant en œuvre un CMR.

Cependant les matériaux céramiques ont un comportement fragile et des propriétés mécaniques directement dépendantes de la microstructure (taille et forme des grains, pha-
20 ses secondaires, porosité). Toutes choses égales par ailleurs, la résistance mécanique d'un matériau céramique utilisé en tant que CMR augmente lorsque la taille des grains qui le compose diminue. La taille des grains peut augmenter lors du fonctionnement en température et limiter la durée de vie du système. Différentes publications divulguent des solutions destinées à améliorer cette durée de vie.

25 Les brevets américains US 5,306,411 et US 5,478,444 divulguent des matériaux composites constitués d'un mélange d'un matériau conducteur électronique et d'un matériau conducteur ionique ce qui constitue ainsi un électrolyte solide de conductivité mixte.

Le brevet américain US 5,911,860 divulgue un matériau constitué essentiellement d'un conducteur mixte ou ionique et d'un constituant de nature chimique différente du
30 conducteur mixte, préférentiellement un métal à hauteur de 0 à 20 % massique. Cette publication met en relief la nécessité d'une deuxième phase pour limiter la fissuration du matériau lors du frittage et augmenter ainsi ses propriétés mécaniques tout en améliorant son efficacité de catalyseur.

Le brevet américain US 6,187,157 divulgue des systèmes multi phases comprenant une phase conductrice mixte ionique et électronique ou ionique seule et une deuxième phase conductrice électronique afin d'améliorer les propriétés catalytiques du matériau. La phase secondaire est généralement métallique et occupe 13 % du volume du matériau.

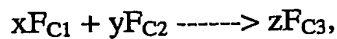
5 Le brevet américain US 6,332,964 divulgue, soit une membrane dense, soit un support poreux constitué d'une phase comprenant un oxyde métallique mixte ayant une conductivité ionique de type MCeO_x , MZrO_x (M : famille des lanthanides) ou mixte (LaSrGaMgO_x) et d'une seconde phase ayant une conductivité électronique (métal, alliage métallique ou oxyde mixte de type LaSrMO_x avec M: élément de transition), ladite seconde phase étant comprise entre 1 et 30% vol. de la matrice. La demande de brevet américain US 2002/0022568 divulgue un matériau de formule $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_y\text{Ca}_{x-y}\text{MO}_{3-\delta}$ (Ln: famille des lanthanides et yttrium ou mélange des deux; M: métal de transition ou mélange de métaux de transition) ayant une conductivité mixte élevée, un coefficient d'expansion thermique bas et des propriétés mécaniques améliorées. Le brevet américain US 6,471,921 divulgue un matériau multiphasé conducteur mixte dont les phases secondaires ne participent pas significativement à la conduction mais permettent d'accroître les propriétés mécaniques du matériau. Les phases secondaires sont issues d'un écart au mélange stœchiométrique des précurseurs utilisés pour synthétiser le conducteur mixte et sont donc des sous produits de la réaction. La teneur en phases secondaires est comprise entre 0,1 et 20 % en masse. Le matériau principal est une phase Brown-Millerite de structure $\text{A}_x\text{A}'_x\text{A}''_{(2-x-x')}\text{B}_y\text{B}'_y\text{B}''_{(2-y-y')}\text{O}_{5+z}$, les phases secondaires sont de compositions $(\text{AA}')_2(\text{B,B}')\text{O}_4$, $\text{A}'_2(\text{B,B}')\text{O}_4$, $(\text{A,A}')(\text{B,B}')_2\text{O}_4$,etc. Toutes ces phases secondaires sont issues de la réaction de synthèse du matériau. Elles ne sont pas ajoutées avant la mise en forme du matériau.

25 La demanderesse a cherché à développer un matériau composite qui présente une structure fine et homogène avec des grains ayant une taille proche du micron et qui garantie de ce fait des propriétés mécaniques élevées et durables.

C'est pourquoi selon un premier aspect, l'invention a pour objet un matériau composite (M) comprenant :

30 - au moins 75 % en volume d'un composé conducteur mixte électronique et d'anions oxygène O^{2-} (C_1) choisi parmi les oxydes céramiques dopés qui, à la température d'utilisation, sont sous forme d'un réseau cristallin présentant des lacunes en ions oxydes et plus particulièrement sous forme de phase cubique, de phase fluorite, de phase perovskite, de type aurivillius, de phase Brown - Millerite ou de phase pyrochlore, et

- de 0,01 % à 25 % en volume d'un composé (C_2), différent du composé (C_1) choisi parmi des matériaux céramiques de type oxyde, les matériaux céramiques de type non-oxyde, les métaux, les alliages métalliques ou des mélanges de ces différents types de matériaux, et de 0% en volume à 2,5 % en volume d'un composé (C_3) produit d'au moins une
 5 réaction chimique représentée par l'équation:



équation dans laquelle F_{C1} , F_{C2} et F_{C3} , représentent les formules brutes respectives des composés C_1 , C_2 et C_3 et x , y et z représentent des nombres rationnels supérieurs ou égaux à 0.

10 Dans l'exposé qui suit, le composé (C_2) est souvent dénommé agent bloquant, en ce que sa présence dans le matériau objet de la présente invention, inhibe la croissance cristalline des grains de composé (C_1) lors de l'une ou de plusieurs des étapes du procédé pour sa fabrication. Les grains de l'agent bloquant ont de préférence une forme inscriptible dans une sphère de diamètre compris entre 0,1 μm et 5 μm et de préférence inférieur à 1 μm ,
 15 qu'il s'agisse d'une forme équiaxe ou encore de grains aciculaires, de longueur inférieure ou égale à 5 μm .

Par composé (C_1) ou (C_2), on indique que le matériau composite tel que défini précédemment peut comprendre :

soit un composé (C_1) en mélange avec un seul composé (C_2),

20 soit une association de plusieurs composés (C_1) en mélange avec un seul composé (C_2),

soit un composé (C_1) en mélange avec une association de plusieurs composés (C_2),

soit une association de plusieurs composés (C_1) en mélange avec une association de plusieurs composés (C_2)

25 Par proportion volumique, on entend dans la définition du matériau objet de la présente invention la proportion volumique dans le matériau final.

Selon un premier mode préféré de la présente invention, la proportion volumique en composé (C_3) dans le matériau est inférieure ou égale à 1,5 % en volume et elle est plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 % en volume.

30 Selon un aspect particulier de ce mode préféré, le composé (C_2) est essentiellement chimiquement inerte vis à vis du composé (C_1), dans la plage de température comprise entre la température ambiante et la température de frittage, cette plage incluant la température

de fonctionnement et la proportion volumique du composé (C₃) dans le matériau tend vers 0.

Selon un deuxième aspect préféré de la présente invention, la proportion volumique en composé (C₂) est supérieure ou égale à 0,1 % et inférieure ou égale à 10 % et plus particulièrement, la proportion volumique en composé (C₂) est inférieure ou égale à 5 % et supérieure ou égale à 1%.

Dans le matériau tel que défini ci-dessus, le composé (C₂) est principalement choisi soit parmi les matériaux céramiques de type oxyde comme par exemple, l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), l'oxyde de zirconium (ZrO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), les oxydes mixtes de strontium et d'aluminium SrAl₂O₄ ou Sr₃Al₂O₆, les oxydes mixtes de structure perovskite comme par exemple BaTiO₃ ou CaTiO₃ ou, plus particulièrement de structure ABO_{3-δ} comme par exemple La_{0,5} Sr_{0,5} Fe_{0,9} Ti_{0,1} O_{3-δ} ou La_{0,6} Sr_{0,4} Fe_{0,9} Ga_{0,1} O_{3-δ},

soit parmi des matériaux de type non oxyde (carbure, nitrure, borure) comme par exemple le carbure de silicium (SiC), le nitrure de bore (BN) ou,

soit parmi des métaux comme par exemple le nickel, le platine, le palladium ou le rhodium.

Selon un premier aspect particulier du matériau tel que défini ci-dessus, le composé (C₁) est choisi parmi les oxydes de formule (I) :



dans laquelle :

R_a représente au moins un atome trivalent ou tétravalent principalement choisi parmi, le bismuth (Bi), le cérium (Ce), le zirconium (Zr), le thorium (Th), le gallium (Ga) ou l'hafnium (Hf), a et b sont tels que la structure R_aO_b est électriquement neutre,

R_c représente au moins un atome divalent ou trivalent choisi principalement parmi le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le baryum (Ba), le strontium (Sr), le gadolinium (Gd), le scandium (Sc), l'ytterbium (Yb), l'yttrium (Y), le samarium (Sm), l'erbium (Er), l'indium (In), le niobium (Nb) ou le lanthane (La), c et d sont tels que la structure R_cO_d est électriquement neutre,

et dans laquelle x est généralement compris entre 0,05 et 0,30 et plus particulièrement, entre 0,075 et 0,15.

Comme exemples d'oxyde de formule (I), il y a les zircons, les gallates ou les oxydes de cérium stabilisés.

Selon ce premier aspect particulier le composé (C_1) est de préférence choisi parmi les zircons stabilisés de formule (Ia) :



dans laquelle x est compris entre 0,05 et 0,15.

- 5 Selon un deuxième aspect particulier du matériau tel que défini ci-dessus, le composé (C_1) est choisi parmi les perovskites de formule (II) :



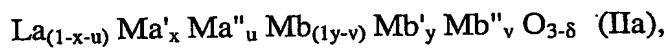
dans laquelle,

- Ma représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;
 - Ma' différent de Ma, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;
 - Ma'' différent de Ma et de Ma', représente un atome choisi parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In), le thallium (Tl) ou dans la famille des métaux alcalino-terreux ;
 - Mb représente un atome choisi parmi les métaux de transition ;
 - Mb' différent de Mb, représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn), le plomb (Pb) ou le titane (Ti) ;
 - Mb'' différent de Mb et de Mb', représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux de famille des alcalino-terreux, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) le plomb (Pb) ou le titane (Ti) ;
- $0 < x \leq 0,5$;
 $0 \leq u \leq 0,5$;
 $(x + u) \leq 0,5$;
 $0 \leq y \leq 0,9$;
 $0 \leq v \leq 0,9$;
 $0 \leq (y + v) \leq 0,9$
- et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre.

Selon ce deuxième aspect particulier, le composé (C_1) est plus particulièrement choisi parmi les composés de formule (II) dans laquelle u est égal à zéro ou bien parmi les composés de formule (II) dans laquelle u est différent de zéro ou bien parmi les composés

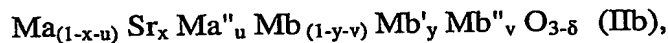
de formule (II) dans laquelle la somme $(y + v)$ est égale à zéro ou bien parmi les composés de formule (II) dans laquelle la somme $(y + v)$ est différente de zéro.

Dans la formule (II) telle que définie précédemment, Ma est plus particulièrement choisi parmi La, Ce, Y, Gd, Mg, Ca, Sr ou Ba. Dans ce cas, le composé (C_1) est de préférence un composé de formule (IIa) :



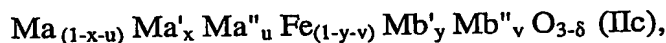
correspondant à la formule (II), dans laquelle Ma représente un atome de lanthane.

Dans la formule (II) telle que définie précédemment, Ma' est plus particulièrement choisi parmi La, Ce, Y, Gd, Mg, Ca, Sr ou Ba. Dans ce cas, le composé (C_1) est de préférence un composé de formule (IIb) :



correspondant à la formule (II), dans laquelle Ma' représente un atome de strontium.

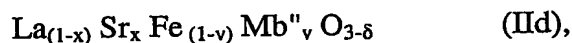
Dans la formule (II) telle que définie précédemment, Mb est plus particulièrement choisi parmi Fe, Cr, Mn, Co, Ni ou Ti. Dans ce cas, le composé (C_1) est de préférence un composé de formule (IIc) :



correspondant à la formule (II), dans laquelle Mb représente un atome de fer.

Dans la formule (II) telle que définie précédemment, Mb' est plus particulièrement choisi parmi Co, Ni, Ti ou Ga et Mb'' est plus particulièrement choisi parmi Ti ou Ga.

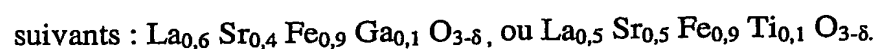
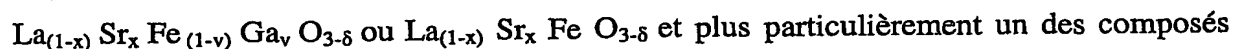
Dans ce cas, le composé (C_1) est de préférence un composé de formule (IId) :



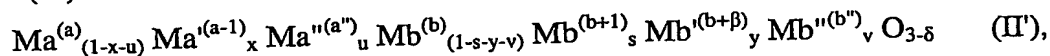
correspondant à la formule (II), dans laquelle $u = 0$, $y = 0$, Mb représente un atome de fer,

Ma un atome lanthane et Ma' un atome de strontium. Dans la formule (II) telle que définie précédemment, Ma'' est plus particulièrement choisi parmi Ba, Ca, Al ou Ga. Dans le ma-

tériau objet de la présente invention, le composé (C_1) est plus particulièrement un composé de formule :



Parmi les composés de structure cristalline de type perovskite et de formule (II) que l'on préfère mettre en œuvre dans le matériau objet de la présente invention sont ceux de formule (II') :



5 formule (II) dans laquelle :

a, a-1, a'', b, (b+1), (b+β) et b'' sont des nombres entiers représentant les valences respectives des atomes Ma, Ma', Ma'', Mb, Mb' et Mb'' ;

a, a'', b, b'', β, x, y, s, u, v et δ sont tels que la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée,

10 a > 1,

a'', b et b'' sont supérieurs à zéro ;

-2 ≤ β ≤ 2 ;

a + b = 6 ;

0 < s < x ;

15 0 < x ≤ 0,5 ;

0 ≤ u ≤ 0,5 ;

(x + u) ≤ 0,5 ;

0 ≤ y ≤ 0,9 ;

0 ≤ v ≤ 0,9 ;

20 0 ≤ (y + v + s) ≤ 0,9

$$[u.(a'' - a) + v.(b'' - b) - x + s + \beta y + 2\delta] = 0$$

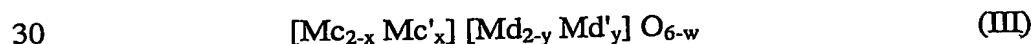
et $\delta_{\min} < \delta < \delta_{\max}$ avec

$$\delta_{\min} = [u.(a - a'') + v.(b - b'') - \beta y] / 2 \text{ et}$$

$$\delta_{\max} = [u.(a - a'') + v.(b - b'') - \beta y + x] / 2$$

25 et Ma, Ma', Ma'', Mb, Mb' et Mb'' sont tels que définis précédemment Mb représentant un atome choisi parmi les métaux de transition aptes à exister sous plusieurs valences possibles ;

Selon un troisième aspect particulier du matériau tel que défini ci-dessus, le composé (C₁) est choisi parmi les matériaux de la famille des Brown - Millerites de formule (III) :



dans laquelle,

Mc représente un atome choisi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalinoterreux ;

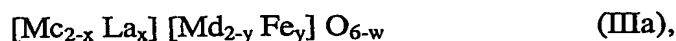
Mc' différent de Mc, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

Md représente un atome choisi parmi les métaux de transition ; et

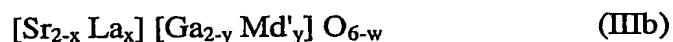
Md' différent de Md représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn), le plomb (Pb) ou le titane (Ti) ;

x et y sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 2 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre.

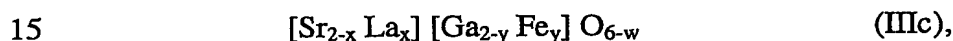
Selon ce troisième aspect particulier du matériau objet de la présente invention, le composé (C₁) est plus particulièrement de formule (IIIa) :



un composé de formule (IIIb) :



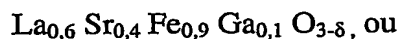
et plus particulièrement un composé de formule (IIIc) :



comme par exemple les composés de formules :

$Sr_{1,4} La_{0,6} Ga Fe O_{5,3}$, $Sr_{1,6} La_{0,4} Ga_{1,2} Fe_{0,8} O_{5,3}$, $Sr_{1,6} La_{0,4} Ga Fe O_{5,2}$,
 $Sr_{1,6} La_{0,4} Ga_{0,8} Fe_{1,2} O_{5,2}$, $Sr_{1,6} La_{0,4} Ga_{0,6} Fe_{1,4} O_{5,2}$, $Sr_{1,6} La_{0,4} Ga_{0,4} Fe_{1,6} O_{5,2}$,
 $Sr_{1,6} La_{0,4} Ga_{0,2} Fe_{1,8} O_{5,2}$, $Sr_{1,6} La_{0,4} Fe_2 O_{5,2}$, $Sr_{1,7} La_{0,3} Ga Fe O_{5,15}$,
 $Sr_{1,7} La_{0,3} Ga_{0,8} Fe_{1,2} O_{5,15}$, $Sr_{1,7} La_{0,3} Ga_{0,6} Fe_{1,4} O_{5,15}$, $Sr_{1,7} La_{0,3} Ga_{0,4} Fe_{1,6} O_{5,15}$,
 $Sr_{1,7} La_{0,3} Ga_{0,2} Fe_{1,8} O_{5,15}$, $Sr_{1,8} La_{0,2} Ga Fe O_{5,1}$, $Sr_{1,8} La_{0,2} Ga_{0,4} Fe_{1,6} O_{5,1}$ ou
 $Sr_{1,8} La_{0,2} Ga_{0,2} Fe_{1,8} O_{5,1}$.

Selon un aspect tout particulier de la présente invention, celui-ci a pour objet un matériau tel que défini précédemment dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les composés de formule :



et le composé (C₂) est choisi parmi l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), l'oxyde mixte de strontium et d'aluminium Sr₃Al₂O₆, l'oxyde mixte de baryum ou de titane (BaTiO₃).

Selon ce dernier aspect particulier, le matériau comportant entre 2% et 10% en volume d'oxyde de magnésium (MgO) et entre 90% et 98% en volume de La_{0,6} Sr_{0,4} Fe_{0,9} Ga_{0,1} O_{3,8}, est préféré.

Selon un deuxième aspect, l'invention a pour objet un procédé de préparation du matériau tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de frittage d'un mélange de poudres de composé (C_1) et de composé (C_2) en contrôlant la pression partielle en oxygène (pO_2) de l'atmosphère gazeuse environnant le milieu réactionnel.

Dans le procédé tel que défini ci-dessus la température de frittage du matériau est comprise entre 800 °C et 1 500 °C, préférentiellement entre 1000 °C et 1350 °C.

Le frittage inclut deux phénomènes simultanés qui sont généralement en concurrence, la densification du matériau par élimination de la porosité et la croissance granulaire. Si la densification du matériau doit être maximale pour son usage en tant que conducteur mixte, la croissance cristalline est, elle, dommageable pour ses propriétés mécaniques. L'étape de frittage doit donc être adaptée pour conduire à la densification de la pièce tout en minimisant la croissance des grains. Toutefois, il est souvent difficile de remplir ces deux conditions selon la nature des matériaux utilisés ou des conditions de frittage imposées. La présence d'une quantité adaptée de composé (C_2) dans le conducteur mixte permet d'assurer une densification satisfaisante en limitant voire en empêchant la croissance cristalline du conducteur (C_1).

Le procédé tel que défini ci-dessus est plus particulièrement mis en œuvre de telle sorte que l'étape de frittage est réalisée sous atmosphère gazeuse comprenant une pression partielle d'oxygène inférieure ou égale à 0,1 Pa.

Selon un autre aspect particulier, le procédé tel que défini précédemment est caractérisé en ce que le mélange de poudres de composé (C_1) et de composé (C_2) est préalablement mis en forme puis délianté avant l'étape de frittage.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet l'utilisation du matériau tel que défini précédemment, comme matériau conducteur mixte d'un réacteur catalytique membranaire, destiné à être mis en œuvre pour synthétiser du gaz de synthèse par oxydation catalytique du méthane ou du gaz naturel et/ou comme matériau conducteur mixte d'une membrane céramique, destinée à être mise en œuvre pour séparer l'oxygène de l'air.

L'invention a enfin pour objet un procédé pour inhiber et/ou contrôler la croissance cristalline des grains de composés conducteurs mixtes électronique et par ions oxydes lors de l'étape de frittage dans la préparation d'un réacteur catalytique membranaire, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable d'un mélange de 75% à 99,99% en volume de conducteur mixte (C_1) et de 0,01 % à 25 % en volume de composé (C_2).

Selon un aspect préféré du procédé tel que défini ci-dessus, celui-ci comprend une étape préalable d'un mélange de 90 à 98% en volume de $\text{La}_{0,6} \text{Sr}_{0,4} \text{Fe}_{0,9} \text{Ga}_{0,1} \text{O}_{3-\delta}$ et de 2% à 10% en volume d'oxyde de magnésium (MgO).

5 **Partie expérimentale**

Fabrication du matériau multiphasé

L'agent bloquant est généralement issu d'une poudre commerciale de grande pureté ou d'un mélange de poudres. Il peut également être synthétisé à partir de précurseurs oxydes et/ou nitrates et/ou carbonates mélangés et homogénéisés de manière adéquate. Ce mélange de précurseur est alors calciné à des hautes températures comprises entre 800°C et 1400°C pour réagir et former le ou les matériaux souhaités ce qui est contrôlé par diffraction des rayons X. La poudre de précurseur est broyée si nécessaire, de préférence par attrition, pour resserrer la distribution granulométrique et réduire la taille des grains à 0,5 µm par exemple. Les étapes de mise en forme du matériau composite constitué du mélange homogène de particules (C_2) dans la matrice (C_1) et de déliantage sont identiques à celles du conducteur mixte (C_1) seul.

Le traitement thermique à haute température est généralement adapté à la présence de l'agent bloquant qui facilite le frittage.

Exemple 1 : Membrane céramique MgO (5% vol.) / $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (95% vol.)

L'exemple présenté est un mélange selon le protocole décrit précédemment constitué par 5 % volumique de magnésie (MgO) (composé C_2) et 95% volumique de matériau céramique $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. (Composé C_1) Le frittage est effectué sous azote à 1 150 °C durant 1,5 h.

La figure 1 représente deux images obtenue par microscopie électronique à balayage (Figure 1) avec deux grossissements différents (Figure 1a :x 8000 et Figure 1b : x 10 000). Ces images font apparaître que les grains de MgO sont répartis de manière homogène dans la matrice, de taille < 1 µm. Les grains de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sont tous inférieurs à 2 µm.

Une membrane $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ exempte de MgO et frittée dans les mêmes conditions (sous azote à 1150°C pendant 1 heure et demie) présente des tailles de grains compris entre 2 et 3 µm).

La figure 2 est une cartographie des éléments constituant la membrane issue d'une analyse EDS. On constate que tous les éléments sont répartis de manière homogène. Cette cartographie met clairement en évidence une non réactivité chimique de l'agent bloquant MgO vis à vis de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

5

Exemple 2 : Membrane céramique MgO (5% vol.) / $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (95% vol.)

L'exemple présenté est un mélange selon le protocole décrit précédemment constitué par 5 % volume de magnésie (MgO) (composé C₂) et 95% de matériau céramique $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. (surnommé dans les figures LSFG ; composé C₁). Le frittage est effectué sous azote à 1 235°C durant deux heures.

10

La figure 3 met en évidence par diffraction X le fait que le mélange MgO (40% vol.)/ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (60% vol.) n'aboutit pas après calcination 1200 °C/qq heures sous azote à de nouveaux composés. Le diagramme de diffraction RX ne révèle pas de réactivité chimique entre l'agent bloquant MgO et la matrice céramique $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

15

La figure 4 met en évidence par diffraction X le fait que le mélange BaTiO_3 (40% vol.) / $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. (60% vol.) n'aboutit pas après calcination sous azote à 1200 °C/qq heures à de nouveaux composés. Le diagramme de diffraction RX ne révèle pas de réactivité chimique entre l'agent bloquant BaTiO_3 et la matrice céramique $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

20

La figure 5 est une micrographie MEB réalisée en électrons secondaires du matériau ne contenant pas d'agent bloquant (grossissement : x 3 000 ; taille des grains entre 2 et 10 µm). L'étape de frittage a été réalisée sous azote pendant 2 heures à 1235 °C . (matériau de l'état de la technique)

25

La figure 6 est une micrographie MEB réalisée en électrons secondaires du matériau $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, contenant 5% vol de oxyde de magnésium comme agent bloquant (grossissement : x 20 000 ; taille des grains entre 0,1 et 1 µm). L'étape de frittage a été réalisée sous azote pendant 2 heures à 1235 °C .

30

La figure 7 est une micrographie MEB réalisée en électrons secondaires du matériau $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ contenant 5% vol d'oxyde de magnésium comme agent bloquant (grossissement : x 50 000 ; taille des grains entre 0,2 et 1,6 µm). L'étape de frittage a été réalisée sous azote pendant 2 heures à 1300°C).

Exemple 3 : Influence de la présence d'oxyde de Magnésium (MgO) dans $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ (LSFG) sur la perméabilité de la membrane à l'oxygène.

a) Préparation des échantillons

5 On a pesé et mélangé des poudres de LSFG et MgO en proportions volumiques différentes pour obtenir des compositions $(100-x)\%(\text{vol})$ LSFG, $x\% \text{ vol}$ MgO.

avec $x = 0 ; 2 ; 5$.

A partir de ces compositions, on prépare des membranes denses d'une épaisseur d'environ 1mm et de surface $3,1 \text{ cm}^2$ (LSFG ($x = 0$) ; LSFG/2M ($x=2$) ; LSFG/5M ($x=5$))
10 selon le procédé de coulage en bande (« Tape Casting » en langue anglaise) décrit dans « The Encyclopedia of Advanced Materials, Volume 4, Pergamon 1994, Cambridge, 2763-2767 de T. Chartier », et dans lequel l'étape de déliantage est réalisée avec un taux de chauffage lent et l'étape de frittage est réalisée entre 1250°C et 1350°C pendant 2h sous atmosphère à 90% d'azote et 10% d'oxygène : les mesures de perméation sont effectuées
15 avec le dispositif de la figure 8 composé d'un four tubulaire et d'alimentation et d'analyseurs de gaz (chromatographie en phase gazeuse –sonde d'oxygène basée sur YSZ).

Les membranes denses en phase pure (LSFG) et composite (LSFG/2M ; LSFG/5M) sont déposées en haut d'un tube d'alumine et l'étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur du tube est garantie par un anneau en verre situé entre le tube support et la membrane et par
20 un chapeau en alumine pour le maintenir et pour exercer une pression au-dessus.

Tout le dispositif est inséré dans le four tubulaire qui est mis à chauffer jusqu'à la température de transition vitreuse de l'anneau en verre.

Avant le scellement, les membranes ont été soumises à un flux d'argon sur leur surface externe et à un flux d'air recombiné ($79\% \text{ N}_2 + 21\% \text{ O}_2$) sur leur face interne à des débits
25 de 200ml (STP) /minutes. Les gaz en sortie du dispositif sont analysés avec un chromatographe pour valider la sélectivité à 100% vis à vis de l'oxygène et avec une sonde d'oxygène pour déterminer le flux de perméation de l'oxygène de chacun des matériaux.

b) Les résultats

30 La figure 9 représente les courbes de variation du flux d'oxygène en fonction de la température pour chacun des matériaux. Elle met en évidence l'effet multiplicateur (EM) du flux d'oxygène grâce à la présence d'agents bloquants (à 950°C , $\text{EM} = 4$ pour LSFG/2M par rapport à LSFG et $\text{EM} = 6$ pour LSFG/5M par rapport à LSFG).

La figure 10 met en évidence l'impact de la microstructure de la membrane sur l'énergie d'activation du flux de perméation d'oxygène qui décroît lorsque la proportion en oxyde de magnésium croît.

Revendications

1. Matériau composite (M) comprenant :

5 - au moins 75 % en volume d'un composé conducteur mixte électronique et d'anions oxygène O²⁻ (C₁) choisi parmi les oxydes céramiques dopés qui, à la température d'utilisation, sont sous forme d'un réseau cristallin présentant des lacunes en ions oxydes et plus particulièrement sous forme de phase cubique, de phase fluorite, de phase perovskite, de type aurivillius, de phase Brown - Millerite ou de phase pyrochlore, et

10 - de 0,01 % à 25 % en volume d'un composé (C₂), différent du composé (C₁), choisi parmi des matériaux céramiques de types oxyde, les matériaux céramiques de type non-oxyde, les métaux, les alliages métalliques ou des mélanges de ces différents types de matériaux et,

- de 0 % en volume à 2,5 % en volume d'un composé (C₃) produit d'au moins une réaction chimique représentée par l'équation:

15
$$xF_{C1} + yF_{C2} \longrightarrow zF_{C3},$$

équation dans laquelle F_{C1}, F_{C2} et F_{C3}, représentent les formules brutes respectives des composés (C₁), (C₂) et (C₃) et x, y et z représentent des nombres rationnels supérieurs ou égaux à 0.

20 2. Matériau tel que défini à la revendication 1, dans lequel les grains de composé (C₂) ont une forme équiaxe de diamètre compris entre 0,1 µm et 5 µm et de préférence inférieur à 1 µm.

3. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la proportion volumique en composé (C₃) est inférieure ou égale à 1,5 % et plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 % en volume.

25 4. Matériau tel que défini à la revendication 3, dans lequel la proportion volumique du composé (C₃) dans le matériau tend vers 0.

5. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la proportion volumique en composé (C₂) est supérieure ou égale à 0,1% et inférieure ou égale à 10 %.

30 6. Matériau tel que défini à la revendication 5, dans lequel la proportion volumique en composé (C₂) est inférieure ou égale à 5 %.

7. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le composé (C₂) est choisi parmi les matériaux de type oxyde et de préférence parmi l'oxyde de

magnésium (MgO), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), l'oxyde de zirconium (ZrO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), les oxydes mixtes de strontium et d'aluminium SrAl₂O₄ ou Sr₃Al₂O₆, l'oxyde mixte de baryum et de titane (BaTiO₃), l'oxyde mixte de calcium et de titane (CaTiO₃), La_{0,5} Sr_{0,5} Fe_{0,9} Ti_{0,1} O_{3-δ} ou La_{0,6} Sr_{0,4} Fe_{0,9} Ga_{0,1} O_{3-δ}.

5 8. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le composé (C₂) est choisi parmi des matériaux de type non oxyde et de préférence parmi le carbure de silicium (SiC), le nitrure de bore (BN), le nickel (Ni), le platine (Pt), le palladium (Pd) ou le rhodium (Rh).

10 9. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les oxydes de formule (I) :



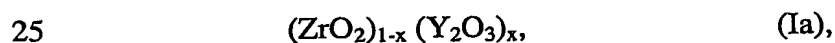
dans laquelle :

R_a représente au moins un atome trivalent ou tétravalent principalement choisi parmi le bismuth (Bi), le cérium (Ce), le zirconium (Zr), le thorium (Th), le gallium (Ga) ou
15 l'hafnium (Hf), a et b sont tels que la structure R_aO_b est électriquement neutre,

R_c représente au moins un atome divalent ou trivalent choisi principalement parmi le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le baryum (Ba), le strontium (Sr), le gadolinium (Gd), le scandium (Sc), l'ytterbium (Yb), l'yttrium (Y), le samarium (Sm), l'erbium (Er), l'indium (In), le niobium (Nb) ou le lanthane (La), c et d sont tels que la structure R_cO_d est
20 électriquement neutre,

et dans laquelle x est généralement compris entre 0,05 et 0,30 et plus particulièrement, entre 0,075 et 0,15.

10. Matériau tel que défini à la revendication 9, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les zircons stabilisées de formule (Ia) :



dans laquelle x est compris entre 0,05 et 0,15.

11. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les oxydes perovskites de formule (II) :



30 dans laquelle,

- Ma représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

- Ma' différent de Ma, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

- Ma'' différent de Ma et de Ma', représente un atome choisi parmi l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In), le thallium (Tl) ou dans la famille des métaux alcalino-
5 terreux ;

- Mb représente un atome choisi parmi les métaux de transition ;

- Mb' différent de Mb, représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn), le plomb (Pb) ou le titane (Ti) ;

10 - Mb'' différent de Mb et de Mb', représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux de famille des alcalino-terreux, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn) le plomb (Pb) ou le titane (Ti) ;

$$0 < x \leq 0,5 ;$$

15 $0 \leq u \leq 0,5 ;$

$$(x + u) \leq 0,5 ;$$

$$0 \leq y \leq 0,9 ;$$

$$0 \leq v \leq 0,9 ;$$

$$0 \leq (y + v) \leq 0,9$$

20 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre.

12. Matériau tel que défini à la revendication 11, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les composés de formule (IIa) :



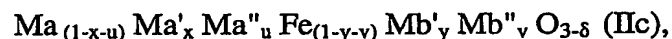
correspondant à la formule (II), dans laquelle Ma représente un atome de lanthane.

25 13. Matériau tel que défini à l'une des revendications 11 ou 12, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les composés de formule (IIb) :



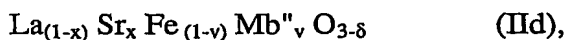
correspondant à la formule (II), dans laquelle Ma' représente un atome de strontium.

30 14. Matériau tel que défini à l'une des revendications 11 à 13, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les composés de formule (IIc) :



correspondant à la formule (II), dans laquelle Mb représente un atome de fer.

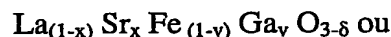
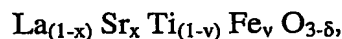
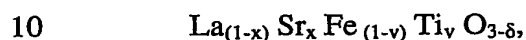
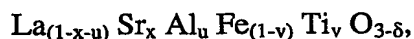
15. Matériau tel que défini à l'une des revendications 11 à 14, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les composés de formule (IIId) :



correspondant à la formule (II), dans laquelle $u = 0$, $y = 0$, Mb représente un atome de fer,

5 Ma un atome lanthane et Ma' un atome de strontium.

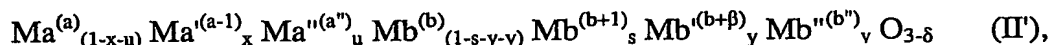
16. Matériau tel que défini à l'une des revendications 11 à 15, dans lequel le composé (C₁) est un composé de formule :



17. Matériau tel que défini à la revendication 16 de formule :



18. Matériau tel que défini à l'une des revendications 11 à 17, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi ceux de formule (II') :



20 formule (II') dans laquelle : a, a-1, a'', b, (b+1), (b+β) et b'' sont des nombres entiers représentant les valences respectives des atomes Ma, Ma', Ma'', Mb, Mb' et Mb'' ; a, a'', b, b'', β, x, y, s, u, v et δ sont tels que la neutralité électrique du réseau cristallin est conservée,

$a > 1$,

a'', b et b'' sont supérieurs à zéro ;

25 $-2 \leq \beta \leq 2$;

$a + b = 6$;

$0 < s < x$;

$0 < x \leq 0,5$;

$0 \leq u \leq 0,5$;

30 $(x + u) \leq 0,5$;

$0 \leq y \leq 0,9$;

$0 \leq v \leq 0,9$;

$$0 \leq (y + v + s) \leq 0,9$$

$$[u.(a'' - a) + v.(b'' - b) - x + s + \beta y + 2\delta] = 0$$

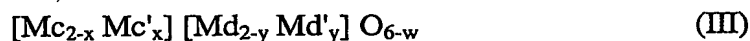
et $\delta_{\min} < \delta < \delta_{\max}$ avec

$$\delta_{\min} = [u.(a - a'') + v.(b - b'') - \beta y] / 2 \text{ et}$$

$$5 \quad \delta_{\max} = [u.(a - a'') + v.(b - b'') - \beta y + x] / 2$$

et Ma, Ma', Ma'', Mb, Mb' et Mb'' sont tels que définis précédemment Mb représentant un atome choisi parmi les métaux de transition aptes à exister sous plusieurs valences possibles ;

19. Matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les oxydes de formule (III) :



dans laquelle :

Mc représente un atome choisi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

15 Mc' différent de Mc, représente un atome choisi parmi le scandium, l'yttrium ou dans les familles des lanthanides, des actinides ou des métaux alcalino-terreux ;

Md représente un atome choisi parmi les métaux de transition ; et

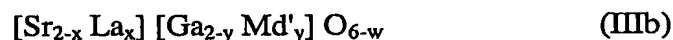
20 Md' différent de Md représente un atome choisi parmi les métaux de transition, l'aluminium (Al), l'indium (In), le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi), l'étain (Sn), le plomb (Pb) ou le titane (Ti) ;

x et y sont supérieurs ou égaux à 0 et inférieurs ou égaux à 2 et w est tel que la structure en cause est électriquement neutre.

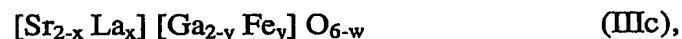
20. Matériau tel que défini à la revendication 19, dans lequel le composé (C₁) est de formule (IIIa) :



un composé de formule (IIIb) :

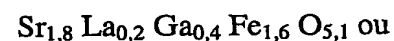
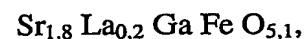
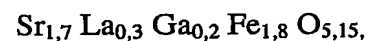
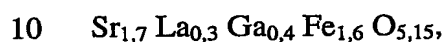
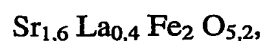
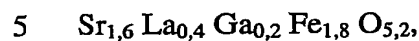


et plus particulièrement un composé de formule (IIIc) :

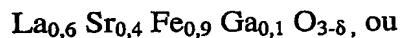


30 21. Matériau tel que défini à la revendication 20, dans lequel le composé (C₁) est de formule :





- 15 22. Matériau tel que défini l'une des revendications 7 et 17 dans lequel le composé (C₁) est choisi parmi les composés de formule :



- et le composé (C₂) est choisi parmi l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), l'oxyde mixte de strontium et d'aluminium Sr₃Al₂O₆, l'oxyde mixte de baryum ou de titane (BaTiO₃).

23. Matériau tel que défini à la revendication 22 comportant entre 2% et 10% en volume d'oxyde de magnésium (MgO) et entre 90% et 98% en volume de La_{0,6} Sr_{0,4} Fe_{0,9} Ga_{0,1} O₃₋₈.

- 25 24. Procédé de préparation du matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de frittage d'un mélange de poudres de composé (C₁) et de composé (C₂) en contrôlant la pression partielle en oxygène (pO₂) de l'atmosphère gazeuse environnant le milieu réactionnel.

25. Procédé tel que défini à la revendication 23, dans lequel l'étape de frittage est réalisée sous atmosphère gazeuse comprenant une pression partielle d'oxygène inférieure ou égale à 0,1 Pa.

26. Procédé tel que défini à l'une des revendications 24 ou 25, dans lequel le mélange de poudres de composé (C_1) et de composé (C_2) est préalablement mis en forme puis délianté avant l'étape de frittage.

27. Utilisation du matériau tel que défini à l'une des revendications 1 à 23,
5 comme matériau conducteur mixte d'un réacteur catalytique membranaire, destiné à être mis en œuvre pour synthétiser du gaz de synthèse par oxydation catalytique du méthane ou du gaz naturel et/ou comme matériau conducteur mixte d'une membrane céramique, destinée à être mise en œuvre pour séparer l'oxygène de l'air.

28. Procédé pour inhiber et/ou contrôler la croissance cristalline des grains de
10 composés conducteurs mixtes électronique et par ions oxydes lors de l'étape de frittage dans la préparation d'un réacteur catalytique membranaire, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable d'un mélange de 75% à 99,99% en volume de conducteur mixte (C_1) et de 0,01 % à 25 % en volume de composé (C_2).

29. Procédé tel que défini à la revendication 28, comportant entre 2% et 10% en
15 volume d'oxyde de magnésium (MgO) et entre 90% et 98% en volume de $La_{0,6} Sr_{0,4} Fe_{0,9} Ga_{0,1} O_{3-\delta}$.

1/9

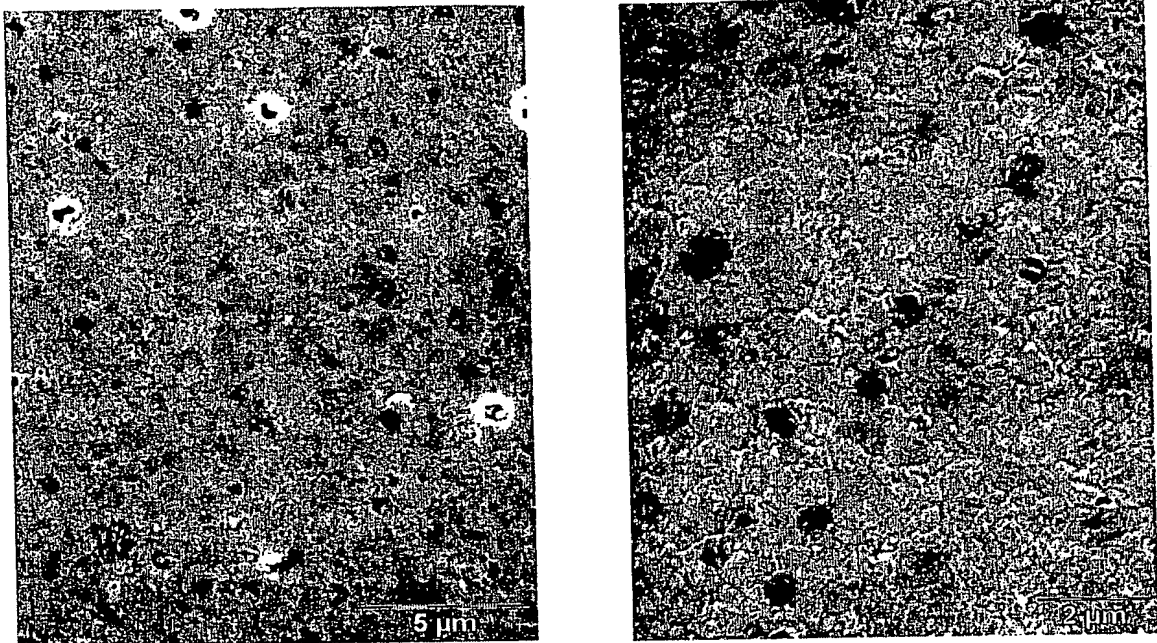
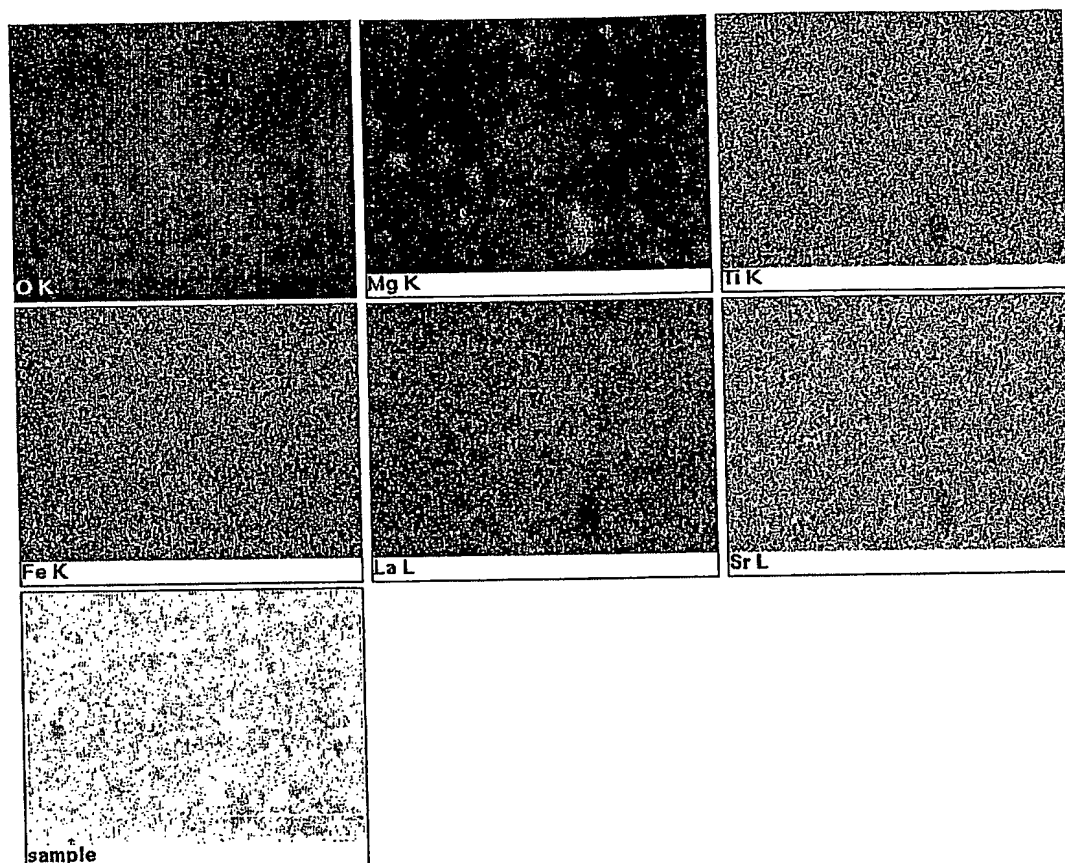


Figure 1: Ajout de MgO (5% volumique) dans une matrice céramique, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ fritté sous azote à 1 150 °C/1,5 hr (grossissements : x 8000 image de gauche ; x 10 000 image de droite).

2/9



- 5 **Figure 2:** Cartographie des éléments (Mg, Sr, La, Fe, Ti) dans la matrice céramique après frittage sous azote/1 150 °C/1,5 h

3/9

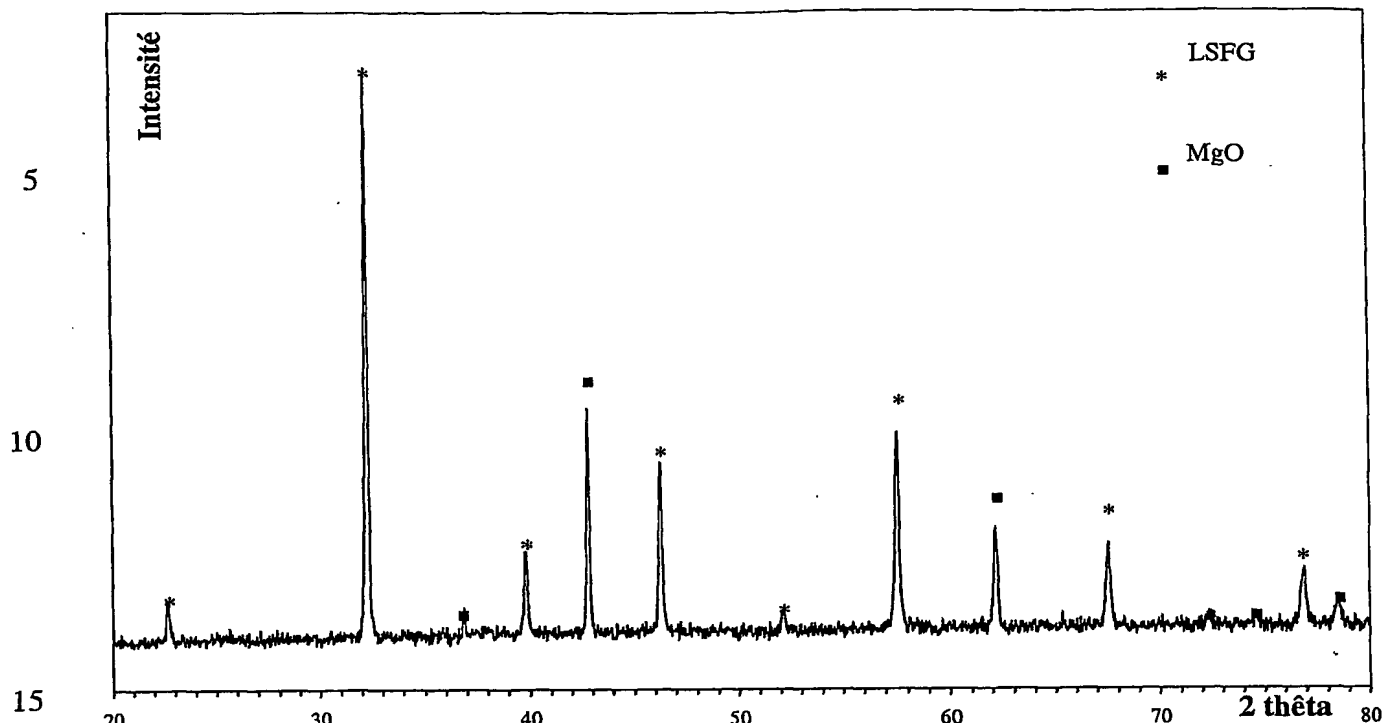


Figure 3: Diagramme de diffraction par rayons X du matériau composite LSFG/MgO; les deux phases coexistent et aucune phase secondaire n'apparaît.

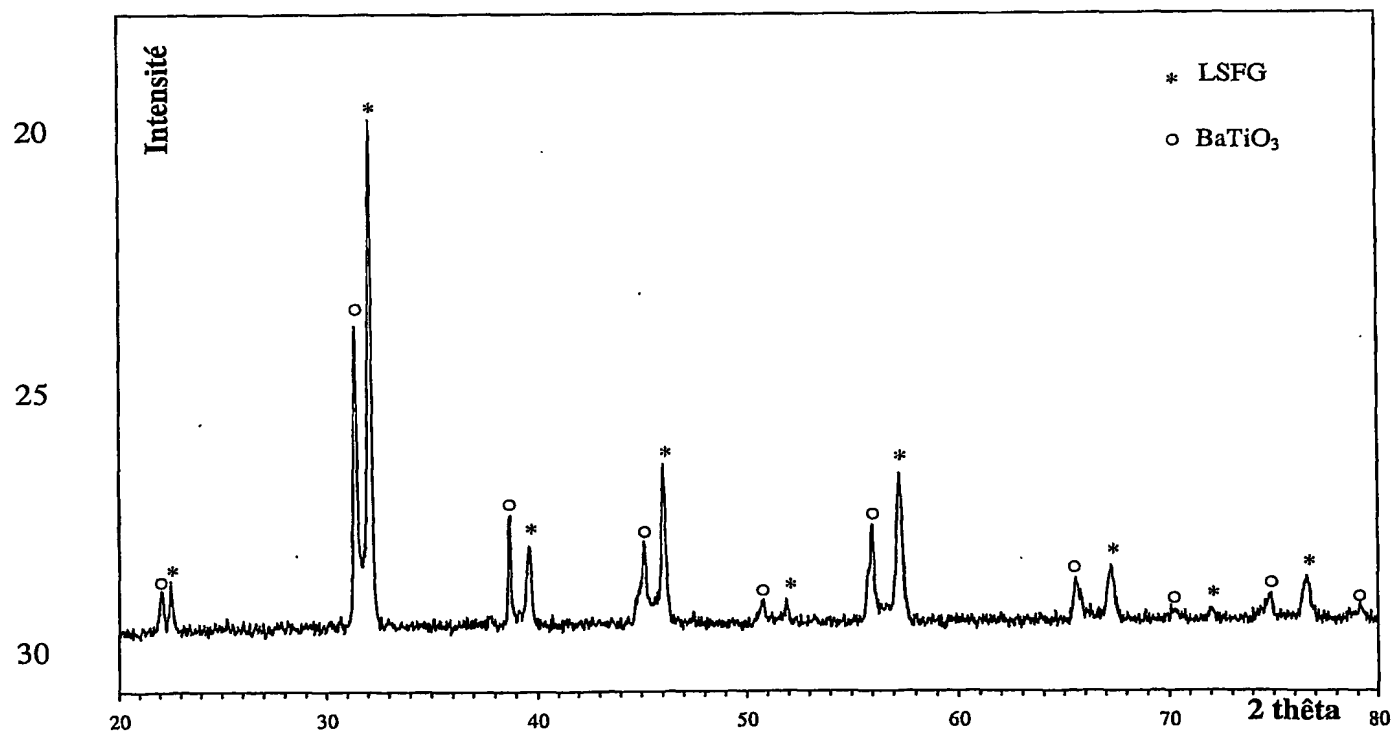


Figure 4: Diagramme de diffraction d'un composite LSFG/BaTiO₃; les deux phases coexistent et aucune phase secondaire n'apparaît.

4/9

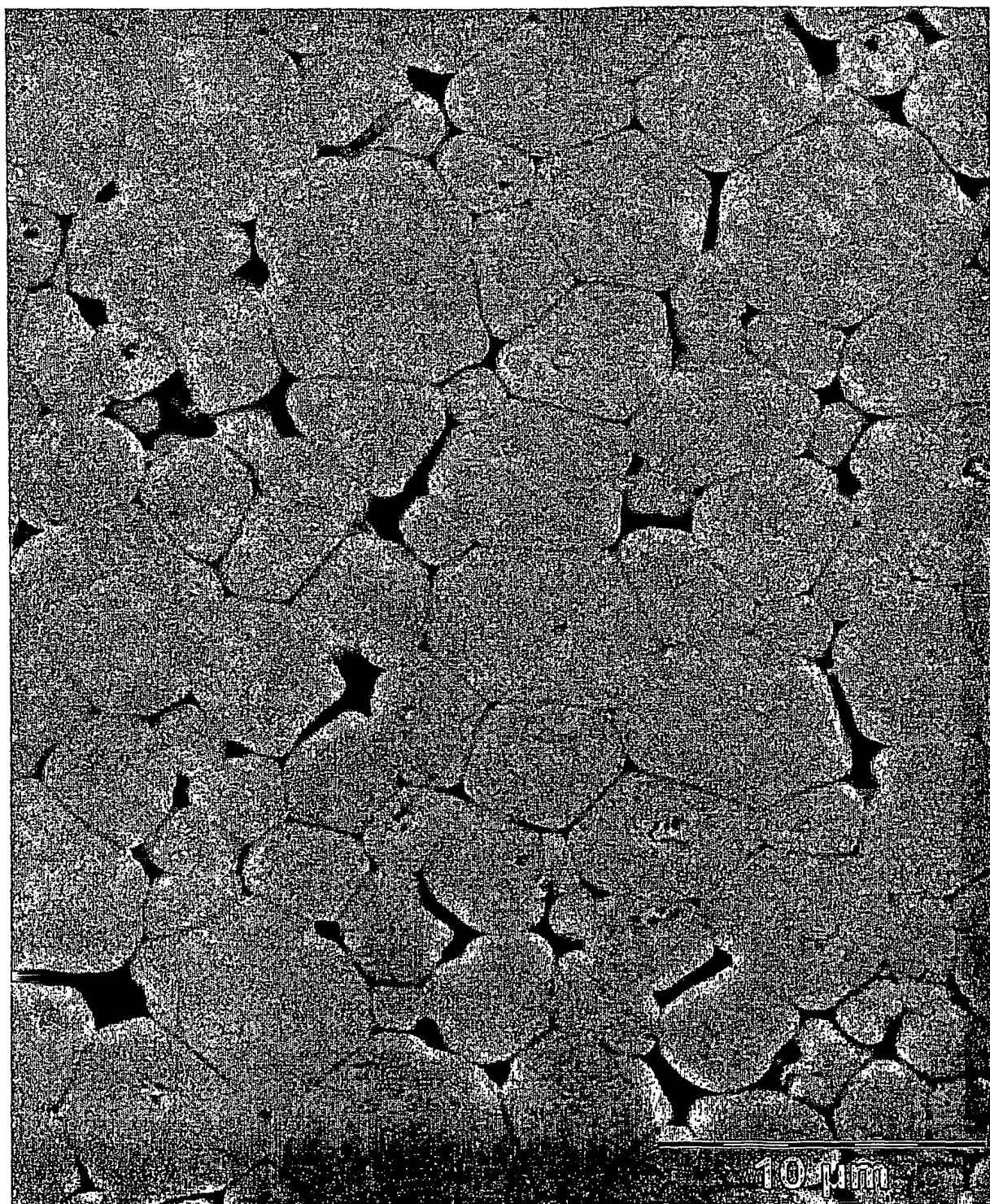


Figure 5

5/9

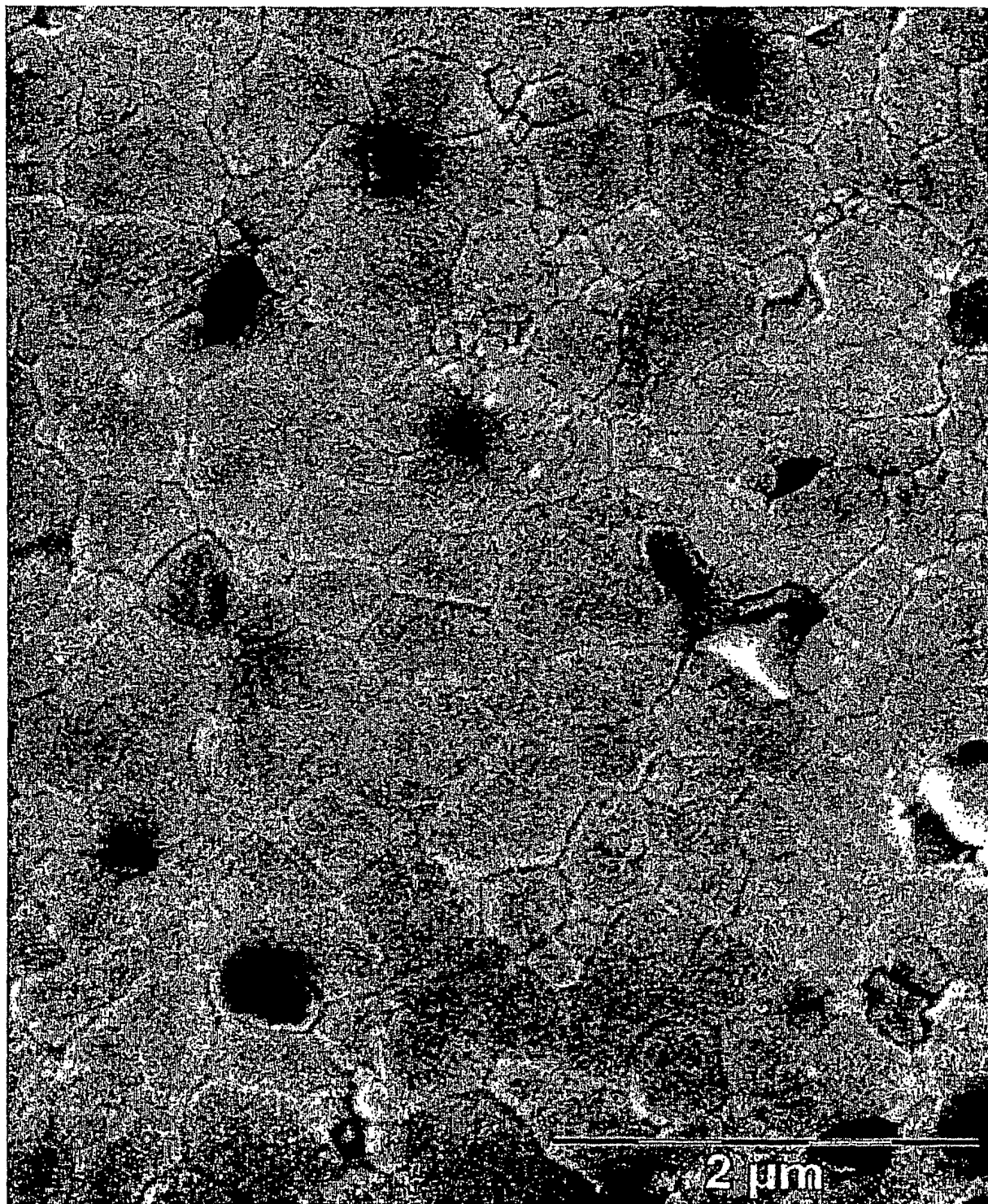


Figure 6

6/9

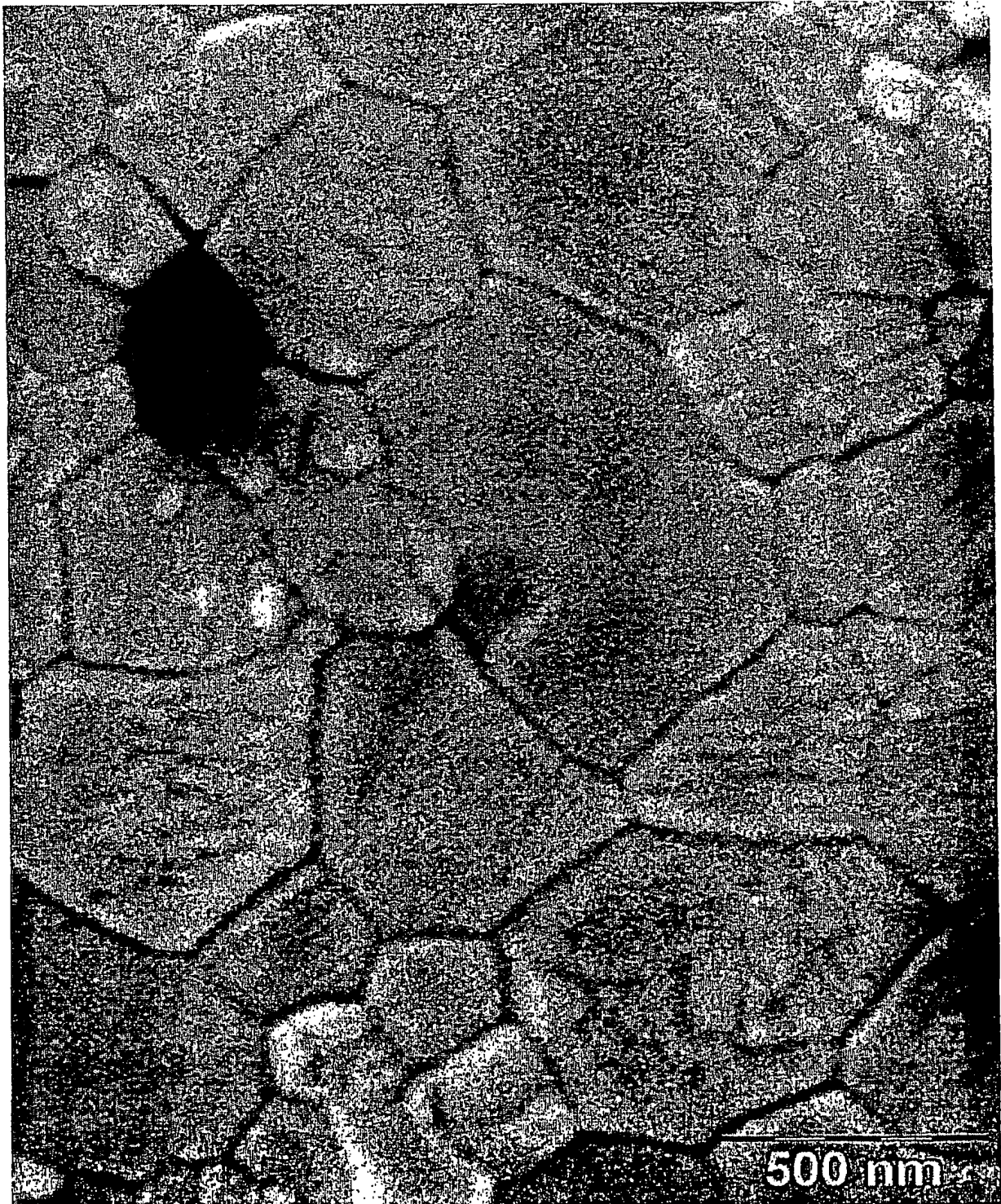


Figure 7

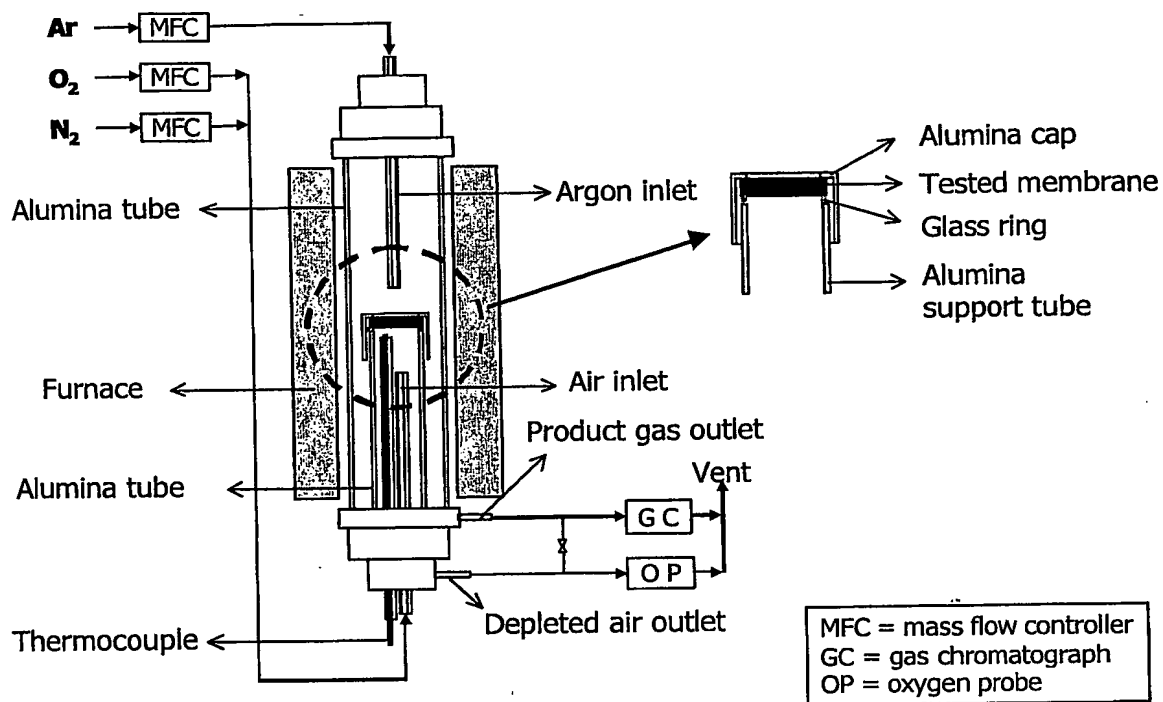


Figure 8

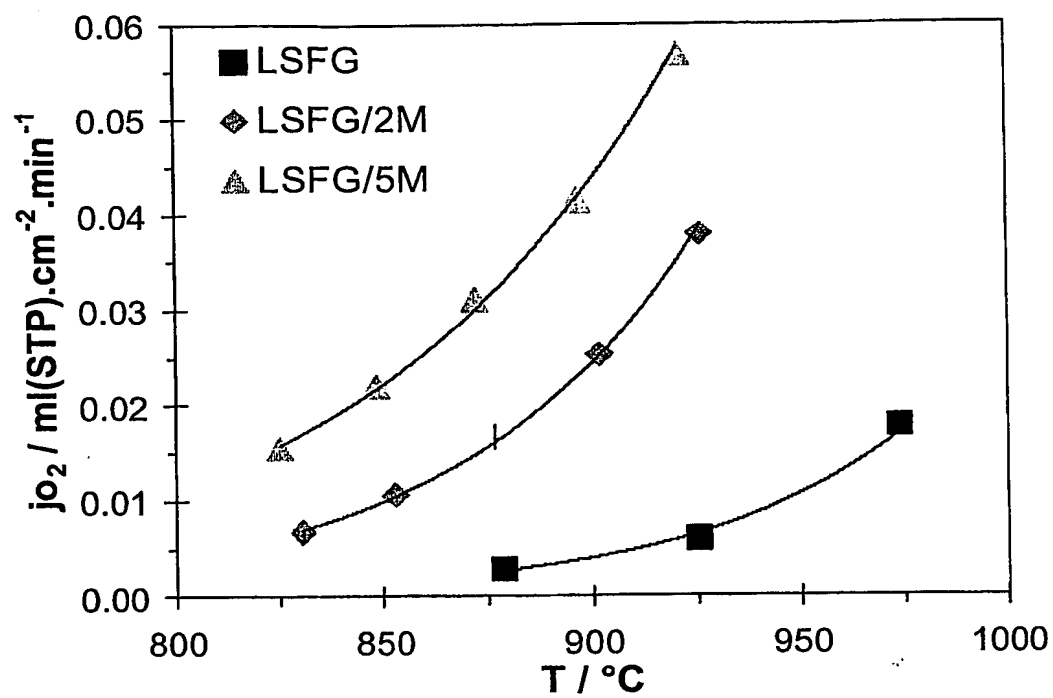


Figure 9

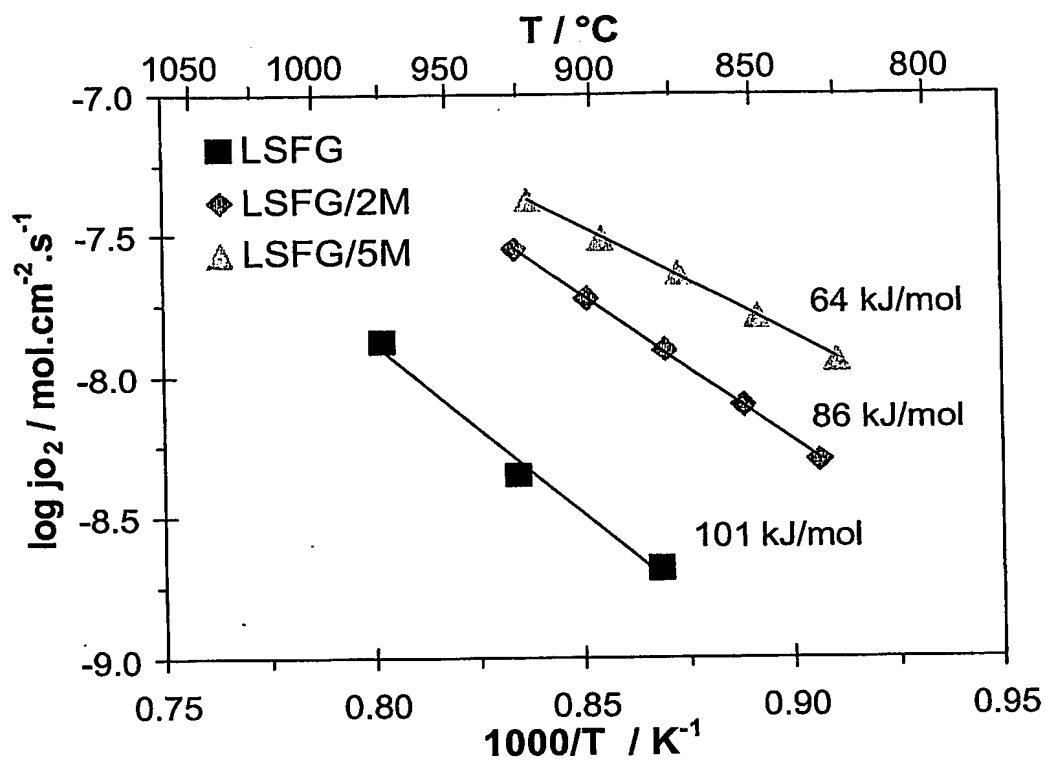


Figure 10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.